

501P0441 US00

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JCS78 U.S. PTO
09/822926
03/30/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 3月30日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-093378

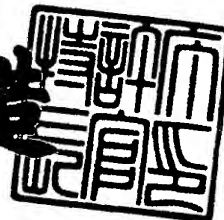
出 願 人
Applicant (s):

ソニー株式会社

2000年12月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3102924

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000012601

【提出日】 平成12年 3月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 辻本 尚

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会
社ソニー・エナジー・テック内

【氏名】 山本 佳克

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 久山 純司

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム (L i) と、マンガン (M n) と、マンガン以外の金属元素およびホウ素 (B) よりなる群のうちの少なくとも 1 種の第 1 の元素と、酸素 (O) とを含み、マンガンに対する第 1 の元素のモル比 (第 1 の元素 / マンガン) が $0.01 / 1.99$ 以上 $0.5 / 1.5$ 以下の範囲内であるマンガン含有酸化物と、

リチウムと、ニッケル (N i) と、ニッケル以外の金属元素およびホウ素よりなる群のうちの少なくとも 1 種の第 2 の元素と、酸素とを含み、ニッケルに対する第 2 の元素のモル比 (第 2 の元素 / ニッケル) が $0.01 / 0.99$ 以上 $0.5 / 0.5$ 以下の範囲内であるニッケル含有酸化物と

を含有する正極を備えたことを特徴とする二次電池。

【請求項 2】 前記正極におけるマンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比は、質量比で、マンガン含有酸化物 10 ～ 80 に対してニッケル含有酸化物 90 ～ 20 であることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】 前記マンガン含有酸化物および前記ニッケル含有酸化物の平均粒径はそれぞれ $30 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム (L i) およびマンガン (M n) を含有するマンガン含有酸化物とリチウムおよびニッケル (N i) を含有するニッケル含有酸化物とを含む正極を備えた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型 V T R (ビデオテープレコーダ)、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどの小型ポータブル電子機器が

数多く普及し、それらの小型化および軽量化が図られている。そこで、それらに使用するポータブル電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する電池、特に二次電池の開発が進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水を溶媒とする液状電解質を用いた鉛電池またはニッケル・カドミウム電池に比べて高いエネルギー密度が得られることから、大きく期待されている。

【0003】

このリチウムイオン二次電池の正極材料としては、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物およびリチウム・ニッケル複合酸化物などが実用化されている。これらのうちリチウム・コバルト複合酸化物は、電池容量、コストおよび熱的安定性などの各面でのバランスに最も優れており、現在広く利用されている。これに対して、リチウム・マンガン複合酸化物は電池容量が低く高温保存特性が若干悪いなどの欠点があり、リチウム・ニッケル複合酸化物は熱的安定性が若干低いなどの欠点があるものの、これらは原料の価格および安定供給の面において優れており、今後の活用に向け研究が進められている。例えば、最近では、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合して用いることにより、両者の欠点を補完すると共に、充放電における正極の膨張および収縮を抑制し、充放電サイクル特性を向上させる技術が提案されている（特開平8-45498号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平8-45498号公報に開示されている二次電池では、例えば45℃～60℃の高温環境下で保存すると特性が低下してしまうという問題があった。特に、携帯電話などの情報端末に使用される場合には、高負荷（電流密度の大きい状態）、高終止電圧での容量が求められるが、高温保存後には十分な値を得ることができなかった。また、上記二次電池では、リチウム・マンガン複合酸化物およびリチウム・ニッケル複合酸化物の粒径によっては十分に充放電サイクル特性を向上させることができないという問題もあった。

【0005】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高温保存特性に

優れ、更に充放電サイクル特性にも優れた二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明による二次電池は、リチウムと、マンガンと、マンガン以外の金属元素およびホウ素（B）よりなる群のうちの少なくとも1種の第1の元素と、酸素（O）とを含み、マンガンに対する第1の元素のモル比（第1の元素／マンガン）が0.01／1.99以上0.5／1.5以下の範囲内であるマンガン含有酸化物と、リチウムと、ニッケルと、ニッケル以外の金属元素およびホウ素よりなる群のうちの少なくとも1種の第2の元素と、酸素とを含み、ニッケルに対する第2の元素のモル比（第2の元素／ニッケル）が0.01／0.99以上0.5／0.5以下の範囲内であるニッケル含有酸化物とを含有する正極を備えたものである。

【0007】

本発明による二次電池では、正極に、リチウム、マンガンおよび第1の元素を含有するマンガン含有酸化物と、リチウム、ニッケルおよび第2の元素を含有するニッケル含有酸化物とを含んでいるので、高温保存後においても優れた電池特性が得られる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0009】

図1は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構成を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えば、ニッケルの鍍金がされた鉄（Fe）により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

【0010】

電池缶 1 1 の開放端部には、電池蓋 1 4 と、この電池蓋 1 4 の内側に設けられた安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient ; PTC 素子) 1 6 とが、ガスケット 1 7 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 1 1 の内部は密閉されている。電池蓋 1 4 は、例えば、電池缶 1 1 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 1 5 は、熱感抵抗素子 1 6 を介して電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 1 5 a が反転して電池蓋 1 4 と巻回電極体 2 0 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 1 6 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット 1 7 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【 0 0 1 1 】

巻回電極体 2 0 は、例えばセンターピン 2 4 を中心にして巻回されている。巻回電極体 2 0 の正極 2 1 にはアルミニウム (A 1) などよりなる正極リード 2 5 が接続されており、負極 2 2 にはニッケルなどよりなる負極リード 2 6 が接続されている。正極リード 2 5 は安全弁機構 1 5 に溶接されることにより電池蓋 1 4 と電氣的に接続されており、負極リード 2 6 は電池缶 1 1 に溶接され電氣的に接続されている。

【 0 0 1 2 】

正極 2 1 は、例えば、正極合剤層と正極集電体層とにより構成されており、正極集電体層の両面あるいは片面に正極合剤層が設けられた構造を有している。正極集電体層は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層は、例えば、以下に述べるマンガ含有酸化物とニッケル含有酸化物とを含んでおり、必要に応じて更に、黒鉛などの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいる。

【 0 0 1 3 】

マンガ含有酸化物は、リチウムと、マンガと、マンガ以外の金属元素およびホウ素よりなる群のうちの少なくとも 1 種の第 1 の元素と、酸素とを含んで

いる。このマンガン含有酸化物は例えば立方晶（スピネル）構造あるいは正方晶構造を有しており、第1の元素はマンガン原子のサイトの一部にマンガン原子と置換されて存在している。マンガン含有酸化物の化学式は、第1の元素をM aで表すと、 $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Ma}_y \text{O}_4$ で示される。xの値は例えば $0.9 \leq x \leq 2$ の範囲内であり、yの値は $0.01 \leq y \leq 0.5$ の範囲内であることが好ましい。すなわち、マンガンに対する第1の元素の組成比M a/M nは、モル比で $0.01/1.99$ 以上 $0.5/1.5$ 以下の範囲内であることが好ましい。

【0014】

ニッケル含有酸化物は、リチウムと、ニッケルと、ニッケル以外の金属元素およびホウ素よりなる群のうちの少なくとも1種の第2の元素と、酸素とを含んでいる。このニッケル含有酸化物は例えば層状構造を有しており、第2の元素はニッケル原子のサイトの一部にニッケル原子と置換されて存在している。ニッケル含有酸化物の化学式は、第2の元素をM bで表すと、代表的には $\text{LiNi}_{1-z} \text{Mb}_z \text{O}_2$ で示される。なお、リチウムと酸素との組成比は $\text{Li} : \text{O} = 1 : 2$ でなくてもよく、zの値は $0.01 \leq z \leq 0.5$ の範囲内であることが好ましい。すなわち、ニッケルに対する第2の元素の組成比M b/N iは、モル比で $0.01/0.99$ 以上 $0.5/0.5$ 以下の範囲内であることが好ましい。

【0015】

これらマンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物はマンガンまたはニッケルの一部を上述した他の元素で置換することにより結晶構造が安定化すると考えられ、これにより、この二次電池では、高温保存特性を向上させることができるようになっている。マンガンに対する第1の元素の組成比M a/M nをモル比で $0.01/1.99$ 以上 $0.5/1.5$ 以下とし、ニッケルに対する第2の元素の組成比M b/N iをモル比で $0.01/0.99$ 以上 $0.5/0.5$ 以下とするのは、これよりも置換量が少ないと十分な効果を得ることができず、これよりも置換量が多いと高温保存後の高負荷放電容量が低下してしまうからである。

【0016】

第1の元素としては、具体的には、鉄、コバルト（C o），ニッケル，銅（C u），亜鉛（Z n），アルミニウム，スズ（S n），クロム（C r），バナジウ

ム (V)，チタン (Ti)，マグネシウム (Mg)，カルシウム (Ca) およびストロンチウム (Sr) からなる群のうちの少なくとも1種が好ましく、第2の元素としては、具体的には、鉄、コバルト、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、スズ、ホウ素、ガリウム (Ga)、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムからなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。これらを第1の元素または第2の元素とするマンガン含有酸化物またはニッケル含有酸化物は比較的容易に得ることができ、化学的にも安定だからである。

【0017】

正極21におけるマンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比は、質量比で、マンガン含有酸化物10～80に対してニッケル含有酸化物90～20であることが好ましい。マンガン含有酸化物は高温雰囲気において後述する電解質中で著しく劣化してしまうので、これよりもマンガン含有酸化物の含有量が多いと、高温保存後に内部抵抗が増大してしまい、容量が低下してしまうからである。また、ニッケル含有酸化物は放電電位が低いので、これよりもニッケル含有酸化物の含有量が多いと、高温保存後における高電位カットオフでの高負荷放電容量が低くなってしまうからである。

【0018】

マンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物の平均粒径はそれぞれ30 μm 以下であることが好ましい。これよりも平均粒径が大きいと、充放電に伴う正極21の膨張および収縮を十分に抑制することができず、常温において十分な充放電サイクル特性を得ることができないからである。

【0019】

なお、これらマンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物は、例えば、リチウム化合物、マンガン化合物および第1の元素を含む化合物、またはリチウム化合物、ニッケル化合物および第2の元素を含む化合物をそれぞれ用意し、それらを所望の比で混合したのち、酸素存在雰囲気中において600℃～1000℃の温度で加熱焼成することにより得ることができる。その際、原料の化合物としては、炭酸塩、水酸化物、酸化物、硝酸塩あるいは有機酸塩などがそれぞれ用いら

れる。

【0020】

負極22は、例えば、正極21と同様に、負極集電体層の両面あるいは片面に負極合剤層がそれぞれ設けられた構造を有している。負極集電体層は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層は、例えば、リチウム金属、またはリチウム金属電位を基準として例えば2V以下の電位でリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて更に、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいる。

【0021】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、例えば、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物が挙げられる。これら金属、合金あるいは化合物は、例えば、化学式 $D_s E_t Li_u$ で表されるものである。この化学式において、Dはリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表し、EはリチウムおよびD以外の金属元素および半導体元素のうち少なくとも1種を表す。また、s、tおよびuの値は、それぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ である。

【0022】

中でも、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素あるいは半導体元素としては、4B族の金属元素あるいは半導体元素が好ましく、特に好ましくはケイ素あるいはスズであり、最も好ましくはケイ素である。これらの合金あるいは化合物も好ましく、具体的には、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 あるいは $ZnSi_2$ などが挙げられる。

【0023】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料なども挙げられる。炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性

炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデンあるいは酸化スズなどが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0024】

セパレータ23は、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック性の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされている。

【0025】

このセパレータ23には液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、溶媒に電解質塩として例えばリチウム塩が溶解されたものである。溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステルあるいはプロピオン酸エステルなどの非水溶媒が好ましく、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。

【0026】

リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr などがあり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。

【 0 0 2 7 】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【 0 0 2 8 】

まず、例えば、マンガン含有酸化物と、ニッケル含有酸化物と、必要に応じて導電剤および結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極 2 1 を作製する。

【 0 0 2 9 】

次いで、例えば、負極材料と、必要に応じて結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極 2 2 を作製する。

【 0 0 3 0 】

続いて、正極集電体層に正極リード 2 5 を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体層に負極リード 2 6 を溶接などにより取り付ける。そののち、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して巻回し、正極リード 2 6 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接すると共に、負極リード 2 7 の先端部を電池缶 1 1 に溶接して、巻回した正極 2 1 および負極 2 2 を一对の絶縁板 1 2, 1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。正極 2 1 および負極 2 2 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、電解質を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。そののち、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4, 安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 をガスケット 1 7 を介してかしめることにより固定する。これにより、図 1 に示した二次電池が形成される。

【 0 0 3 1 】

この二次電池は次のように作用する。

【 0 0 3 2 】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 1 からリチウムイオンが離

脱し、セパレータ 2 3 に含浸された電解質を介して負極 2 2 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 2 2 からリチウムイオンが離脱し、セパレータ 2 3 に含浸された電解質を介して正極 2 1 に吸蔵される。ここでは、正極 2 1 に第 1 の元素を含むマンガン含有酸化物と第 2 の元素を含むニッケル含有酸化物とを含有しているので、高温保存後においても電池容量が低下せず、高い容量維持率が得られると共に、例えば 3. 3 V の高電位カットオフ条件下において高負荷放電を行っても大きな放電エネルギーが得られる。

【 0 0 3 3 】

このように本実施の形態に係る二次電池によれば、正極 2 1 に、リチウム、マンガンおよび第 1 の元素を所定の組成比で含むマンガン含有酸化物と、リチウム、ニッケルおよび第 2 の元素を所定の組成比で含むニッケル含有酸化物とを含有するようにしたので、高温で保存しても電池容量が低下せず、容量維持率を改善することができる。また、高温保存後に例えば 3. 3 V の高電位カットオフ条件下で高負荷放電を行っても、大きな放電エネルギーを得ることができる。よって、例えば、携帯電話あるいはラップトップコンピュータに用いられる場合に、車中に放置されたり使用時に温度が上昇したりなどして 4 5℃～6 0℃程度の高温暖環境下にさらされたとしても、優れた電池特性を保持することができる。

【 0 0 3 4 】

特に、マンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比を、質量比でマンガン含有酸化物 1 0 ～ 8 0 に対してニッケル含有酸化物 9 0 ～ 2 0 とするようになれば、高温保存後の電池特性をより向上させることができる。

【 0 0 3 5 】

また、マンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物の平均粒径をそれぞれ 3 0 μ m 以下とすれば、充放電に伴う正極 2 1 の膨張および収縮を抑制することができ、常温において十分な充放電サイクル特性を得ることができる。

【 0 0 3 6 】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について、図 1 を参照して詳細に説明する。

【 0 0 3 7 】

(実施例 1 ～ 8)

まず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と二酸化マンガン (MnO_2) と三酸化ニクロム (Cr_2O_3) とを混合し、空气中において 850°C で 5 時間焼成してリチウムとマンガンと第 1 の元素 (Ma) としてクロムとを含むマンガン含有酸化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ を作製した。その際、実施例 1 ～ 8 で原料の混合比を変化させ、マンガン含有酸化物の組成が表 1 に示したようになるように調整した。次いで、得られたマンガン含有酸化物を粉碎し、平均粒径を $20\mu\text{m}$ とした。平均粒径の測定はレーザ回折法により行った。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

	マンガン含有酸化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$		ニッケル含有酸化物 $\text{LiNi}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$	高温保存後の一般 放電容量維持率 (%)	高温保存後の 高負荷放電 エネルギー (Wh)	常温における 200 サイクル目の容量 維持率 (%)
	x	y	z			
実施例 1	1.0	0.2	0.2	97	3.4	87
実施例 2	0.9	0.2	0.2	97	3.3	86
実施例 3	1.1	0.2	0.2	97	3.4	89
実施例 4	1.0	0.5	0.2	97	3.3	87
実施例 5	1.0	0.1	0.2	97	3.4	87
実施例 6	1.0	0.01	0.2	95	3.5	87
実施例 7	1.0	0.2	0.01	97	3.5	86
実施例 8	1.0	0.2	0.5	96	3.3	87
比較例 1	1.0	0	0.2	89	3.0	86
比較例 2	1.0	0.6	0.2	95	2.8	85
比較例 3	1.0	0.2	0	89	3.1	84
比較例 4	1.0	0.2	0.6	95	2.7	85

【0039】

また、水酸化リチウム (LiOH) と一酸化ニッケル (NiO) と一酸化コバルト (CoO) とを混合し、空気中において 750°C で5時間焼成してリチウムとニッケルと第2の元素 (Mb) としてコバルトを含むニッケル含有酸化物 $\text{LiNi}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$ を作製した。ここでも、実施例1～8で原料の混合比を変化させ、ニッケル含有酸化物の組成が表1に示したようになるように調整した。次いで、得られたニッケル含有酸化物を粉碎し、平均粒径を $10\mu\text{m}$ とした。平均粒径の測定は同様にレーザ回折法により行った。

【0040】

続いて、得られたマンガン含有酸化物10質量部とニッケル含有酸化物90質量部とを混合したのち、この混合粉末90質量部に対して導電剤としてグラファイト7質量部および結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部を混合して正極合剤を調製した。正極合剤を調整したのち、この正極合剤を溶剤であるN-メチルピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体層の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極21を作製した。そののち、正極集電体層の一端部にアルミニウム製の正極リード25を取り付けた。

【0041】

次いで、フィラーとしての石炭系コークス100質量部にバインダとしてのコールタール系ピッチを30質量部を加え、約 100°C で混合したのち、プレス機により圧縮成型し、 1000°C 以下の温度で熱処理することにより炭素成型体を作製した。続いて、この炭素成型体に 200°C 以下で溶融させたコールタール系ピッチを含浸し、 1000°C 以下で熱処理するというピッチ含浸／熱処理工程を数回繰り返したのち、不活性雰囲気中において 2700°C で熱処理し、黒鉛化成型体を作製した。そののち、この黒鉛化成型体を粉碎分級し、粉末状とした。

【0042】

得られた黒鉛化粉末について、X線回折法により構造解析を行ったところ、(002)面の面間隔は 0.337nm であり、(002)面のC軸結晶子厚みは 50.0nm であった。また、ピクノメータ法により求めた真密度は 2.23g

cm^3 であり、嵩密度は 0.83 g/cm^3 であり、平均形状パラメータは 10 であった。更に、BET (Brunauer, Emmett, Teller) 法により求めた比表面積は $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、レーザ回折法により求めた粒度分布は、平均粒径が $31.2 \mu\text{m}$ 、累積 10% 粒径が $12.3 \mu\text{m}$ 、累積 50% 粒径が $29.5 \mu\text{m}$ 、累計 90% 粒径が $53.7 \mu\text{m}$ であった。加えて、島津微少圧縮試験機 (島津製作所製) を用いて求めた黒鉛化粒子の破壊強度は、平均値で $7.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ であった。

【0043】

黒鉛化粉末を得たのち、この黒鉛化粉末 90 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 10 質量部とを混合して負極合剤を調製し、溶剤である N-メチルピロリドンに分散して負極合剤スラリーとした。負極合剤スラリーを作製したのち、この負極合剤スラリーを厚さ $10 \mu\text{m}$ の帯状の銅箔よりなる負極集電体層の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極 22 を作製した。そののち、負極集電体層の一端部に銅製の負極リード 26 を取り付けした。

【0044】

正極 21 および負極 22 をそれぞれ作製したのち、厚さ $25 \mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ 23 を用意し、負極 22、セパレータ 23、正極 21、セパレータ 23 の順に積層して径 4.0 mm の芯に渦巻状に多数巻回し、最外周部を接着テープで固定して巻回電極体 20 を作製した。

【0045】

巻回電極体 20 を作製したのち、巻回電極体 20 を一对の絶縁板 12, 13 で挟み、負極リード 26 を電池缶 11 に溶接すると共に、正極リード 25 を安全弁機構 15 に溶接して、巻回電極体 20 をニッケル鍍金した鉄製の電池缶 11 の内部に収納した。なお、電池缶 11 には、外径 18.0 mm 、内径 17.38 mm 、缶肉厚 0.31 mm 、高さ 65 mm のものを用いた。巻回電極体 20 を電池缶 11 の内部に収納したのち、電池缶 11 の内部に電解液を注入した。電解液には、プロピレンカーボネートと 1, 2-ジメトキシエタンとを等容量混合した溶媒に電解質塩として LiPF_6 を 1.0 mol/l の割合で溶解させたものを用い

た。そののち、表面にアスファルトを塗布したガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、図1に示した円筒型の二次電池を実施例1～8についてそれぞれ作製した。なお、実施例1～8の二次電池は、マンガン含有酸化物またはニッケル含有酸化物の組成が異なることを除き、他は同一である。

【0046】

得られた二次電池について、高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。高温保存特性としては、高温保存後の一般放電条件による一般放電容量維持率と高負荷放電条件による高負荷放電エネルギーとをそれぞれ求めた。それらの結果を表1にそれぞれ示す。

【0047】

なお、高温保存後の一般放電容量維持率は次のようにして求めた。まず、23℃の恒温槽中において充放電を行い初期放電容量を求めた。その際、充電は1Aの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で充電時間の総計が3時間に達するまで行い、放電は0.5Aの定電流で終止電圧（カットオフ電圧）3.0Vまで行った。これを一般充放電条件とした。次いで、この一般充電条件で再び充電したのち、60℃のオープン中で2週間保存した。続いて、23℃の恒温槽中において、一旦終止電圧3.0Vまで放電したのち、一般充放電条件で充放電を10サイクル行い、10サイクル中で最も高かった値を高温保存後の放電容量とし、初期放電容量に対する割合を高温保存後の一般放電容量維持率とした。

【0048】

また、高温保存後の高負荷放電エネルギーは、60℃で2週間保存したのち、23℃の恒温槽中において一旦終止電圧3.0Vまで放電したのち、上述の一般充電条件で充電を行い、2.8Aの定電流で終止電圧3.3Vまで高負荷放電を行った結果から求めた。

【0049】

更に、常温における充放電サイクル特性としては、23℃の恒温槽中で上述の一般充放電条件で充放電を200サイクル行い、2サイクル目の放電容量に対す

る 2 0 0 サイクル目の放電容量の割合（容量維持率）を求めた。

【 0 0 5 0 】

実施例 1 ～ 8 に対する比較例 1 ～ 4 として、マンガン含有酸化物またはニッケル含有酸化物の組成を表 1 に示したように変化させたことを除き、他は実施例 1 ～ 8 と同様にして二次電池を作製した。比較例 1 ～ 4 についても、実施例 1 ～ 8 と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を表 1 にそれぞれ示す。

【 0 0 5 1 】

表 1 から分かるように、実施例 1 ～ 8 では、高温保存後の一般放電容量維持率が 9 5 % 以上、高温保存後の高負荷放電エネルギーが 3 . 3 W h 以上と共に高い値が得られた。これに対して、マンガンをクロムで置換していないマンガン含有酸化物を用いた比較例 1 では、高温保存後の一般放電容量維持率が低く、クロムの置換量が多いマンガン含有酸化物を用いた比較例 2 では、高温保存後の高負荷放電エネルギーが小さかった。これは、ニッケルをコバルトで置換していないニッケル含有酸化物を用いた比較例 3 およびコバルトの置換量が多いニッケル含有酸化物を用いた比較例 4 についても同様であった。

【 0 0 5 2 】

すなわち、マンガン含有酸化物のマンガンに対するクロムのモル比 ($C r / M n$) を 0 . 0 1 / 1 . 9 9 以上 0 . 5 / 1 . 5 以下の範囲内とし、ニッケル含有酸化物のニッケルに対するコバルトのモル比 ($C o / N i$) を 0 . 0 1 / 0 . 9 9 以上 0 . 5 / 0 . 5 以下の範囲内とすれば、高温保存後においても優れた電池特性が得られることが分かった。なお、常温における充放電サイクル特性についてはいずれも良好な結果が得られた。

【 0 0 5 3 】

(実施例 9 ～ 2 0)

実施例 9 ～ 1 4 では、第 1 の元素 ($M a$) を表 2 に示したように変化させてマンガン含有酸化物を作製したことを除き、他は実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。なお、マンガン含有酸化物を作製する際には、実施例 1 の三酸化ニクロムに変えて、実施例 9 では一酸化コバルトを用い、実施例 1 0 では三酸化ニア

ルミニウム (Al_2O_3) を用い、実施例 11 では一酸化マグネシウム (MgO) を用い、実施例 12 では一酸化亜鉛 (ZnO) を用い、実施例 13 では一酸化スズ (SnO) を用い、実施例 14 では一酸化コバルトおよび三酸化ニクロムを用いた。

【0054】

【表 2】

	マンガン 含有酸化物 ($\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.8}\text{Ma}_{0.2}\text{O}_4$) の 第 1 の元素 (Ma)	ニッケル 含有酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mb}_{0.2}\text{O}_2$) の 第 2 の元素 (Mb)	高温保存後 の一般 放電容量 維持率 (%)	高温保存後の 高負荷放電 エネルギー (Wh)	常温に於ける 200 サイクル目 の容量 維持率 (%)
実施例 1	Cr	Co	97	3.4	87
実施例 9	Co	Co	97	3.4	87
実施例 10	Al	Co	97	3.5	88
実施例 11	Mg	Co	97	3.4	88
実施例 12	Zn	Co	97	3.4	86
実施例 13	Sn	Co	97	3.4	88
実施例 14	($\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$)	Co	97	3.3	86
実施例 15	Cr	Fe	97	3.4	86
実施例 16	Cr	Al	97	3.2	87
実施例 17	Cr	Mg	97	3.1	87
実施例 18	Cr	Zn	97	3.2	88
実施例 19	Cr	Sn	97	3.1	87
実施例 20	Cr	($\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$)	97	3.3	87

【0055】

また、実施例 15～20 では、第 2 の元素 (Mb) を表 2 に示したように変化させてニッケル含有酸化物を作製したことを除き、他は実施例 1 と同様にして二

次電池を作製した。なお、ニッケル含有酸化物を作製する際には、実施例 1 の一酸化コバルトに変えて、実施例 15 では三酸化二鉄 (Fe_2O_3) を用い、実施例 16 では三酸化二アルミニウムを用い、実施例 17 では一酸化マグネシウムを用い、実施例 18 では一酸化亜鉛を用い、実施例 19 では一酸化スズを用い、実施例 20 では一酸化コバルトおよび三酸化二アルミニウムを用いた。

【0056】

実施例 9～20 についても、実施例 1 と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を実施例 1 の結果と共に表 2 に示す。

【0057】

表 2 から分かるように、実施例 9～20 では、高温保存後の一般放電容量維持率が 97%、高温保存後の高負荷放電エネルギーが 3.1 Wh 以上と共に実施例 1 と同様に高い値が得られた。また、常温における充放電サイクル特性についても良好な結果が得られた。すなわち、第 1 の元素をクロム以外の他の元素に変えたマンガン含有酸化物を用いても、第 2 の元素をコバルト以外の他の元素に変えたニッケル含有酸化物を用いても、実施例 1 と同様に優れた高温保存特性を得られることが分かった。

【0058】

(実施例 21～24)

マンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比を表 3 に示したようにそれぞれ変化させたことを除き、他は実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。また、実施例 1 および実施例 21～24 に対する比較例 5 として、マンガン含有酸化物を混合しないことを除き、他は実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。更に、実施例 1 および実施例 21～24 に対する比較例 6 として、ニッケル含有酸化物を混合しないことを除き、他は実施例 1 と同様にして二次電池を作製した。実施例 21～24 および比較例 5, 6 についても、実施例 1 と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を実施例 1 の結果と共に表 3 に示す。

【0059】

【表 3】

	混合比率（質量部）		高温保存後の一般放電容量維持率（％）	高温保存後の高負荷放電エネルギー（Wh）	常温における200サイクル目の容量維持率（％）
	マンガン含有酸化物 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	ニッケル含有酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$			
実施例 1	10	90	97	3.4	87
実施例 21	20	80	96	3.4	88
実施例 22	40	60	95	3.5	88
実施例 23	60	40	94	3.6	87
実施例 24	80	20	93	3.6	86
比較例 5	0	100	97	2.9	86
比較例 6	100	0	89	3.3	86

【0060】

表 3 から分かるように、マンガン含有酸化物の混合比が高いほど高温保存後の高負荷放電エネルギーが大きく、ニッケル含有酸化物の混合比が高いほど高温保存後の一般放電容量維持率が高かった。中でも、実施例 1 および実施例 21～24 は、高温保存後の一般放電容量維持率が 93％以上、高温保存後の高負荷放電エネルギーが 3.4 Wh 以上と共に優れていた。これに対して、マンガン含有酸化物を含まない比較例 5 は、高温保存後の高負荷放電エネルギーが小さく、ニッケル含有酸化物を含まない比較例 6 は、高温保存後の一般放電容量維持率が低かった。

【0061】

すなわち、マンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比を、質量比でマンガン含有酸化物 10～80 に対してニッケル含有酸化物 90～20 とすれば、優れた高温保存特性を得られることが分かった。なお、常温における充放電サイクル特性についてはいずれも良好な結果が得られた。

【0062】

(実施例25～31)

マンガン含有酸化物またはニッケル含有酸化物の平均粒径を表4に示したように変化させたことを除き、他は実施例1と同様にして二次電池を作製した。実施例25～31についても、実施例1と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を実施例1の結果と共に表4に示す。

【0063】

【表4】

	平均粒径 (μm)		高温保存後の一般放電容量維持率 (%)	高温保存後の高負荷放電エネルギー (Wh)	常温における200サイクル目の容量維持率 (%)
	マンガン含有酸化物 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	ニッケル含有酸化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$			
実施例1	20	10	97	3.4	87
実施例25	30	10	97	3.4	87
実施例26	1	10	97	3.5	88
実施例27	0.1	10	97	3.6	88
実施例28	10	30	97	3.4	87
実施例29	10	0.1	97	3.4	88
実施例30	40	10	96	3.1	80
実施例31	10	40	96	3.1	79

【0064】

表4から分かるように、実施例1および実施例25～29では、高温保存特性についても常温における容量維持率についても共に優れた結果が得られた。これに対して、実施例30、31では、高温保存特性については優れた結果が得られたものの、常温における容量維持率については80%以下と十分な結果が得られ

なかった。すなわち、マンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物の粒径の平均をそれぞれ $30\ \mu\text{m}$ 以下とすれば、常温における充放電サイクル特性を高くできることが分かった。

【0065】

なお、上記実施例では、マンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物の組成について具体的に例を挙げて説明したが、上記実施の形態において説明した他のマンガン含有酸化物および他のニッケル含有酸化物を用いても、上記実施例と同様の結果を得ることができる。

【0066】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液を用いた二次電池について説明したが、電解液に代えて、リチウム塩を含有する電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝導性を有する高分子化合物にリチウム塩を分散させた固体状の電解質あるいは固体状の無機伝導体にリチウム塩を保持させた電解質などの他の電解質を用いるようにしてもよい。

【0067】

その際、ゲル状の電解質には、電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子化合物を用いることができる。そのような高分子化合物としては、例えば、ポリビニリデンフルオロライドあるいはビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリアクリロニトリルが挙げられる。中でも、フッ素系高分子化合物は酸化還元の高いので好ましい。

【0068】

固体状の電解質には、高分子化合物として、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。

また、無機伝導体としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウムあるいは水酸化リチウムの多結晶、ヨウ化リチウムと三酸化ニクロムとの混合物、またはヨウ化リチウムと硫化チリウムと亜硫化ニリンとの混合物などを用いることができる。

【0069】

また、上記実施の形態および実施例では、巻回構造を有する円筒型の二次電池について一例を具体的に挙げて説明したが、本発明は他の構成を有する円筒型の二次電池についても適用することができる。加えて、円筒型以外のコイン型、ボタン型、角型あるいはラミネートフィルムの内部に電極素子が封入された型などの他の形状を有する二次電池についても同様に適用することができる。

【0070】

【発明の効果】

以上説明したように請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の二次電池によれば、リチウム、マンガンおよび第1の元素を所定の組成比で含むマンガン含有酸化物と、リチウム、ニッケルおよび第2の元素を所定の組成比で含むニッケル含有酸化物とを含有する正極を備えるようにしたので、高温で保存しても電池容量が低下せず、容量維持率を改善することができる。また、高温保存後に例えば3.3Vの高電位カットオフ条件下で高負荷放電を行っても、大きな放電エネルギーを得ることができる。よって、例えば、携帯電話あるいはラップトップコンピュータに用いられる場合に、車中に放置されたり使用時に温度が上昇したりなどして45℃～60℃程度の高温環境下にさらされたとしても、優れた電池特性を保持することができるという効果を奏する。

【0071】

特に、請求項2記載の二次電池によれば、マンガン含有酸化物とニッケル含有酸化物との混合比を、質量比でマンガン含有酸化物10～80に対してニッケル含有酸化物90～20とするようにしたので、高温保存後の電池特性をより向上させることができるという効果を奏する。

【0072】

また、請求項3記載の二次電池によれば、マンガン含有酸化物およびニッケル含有酸化物の平均粒径をそれぞれ30μm以下とするようにしたので、充放電に

伴う正極の膨張および収縮を抑制することができ、常温において十分な充放電サイクル特性を得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

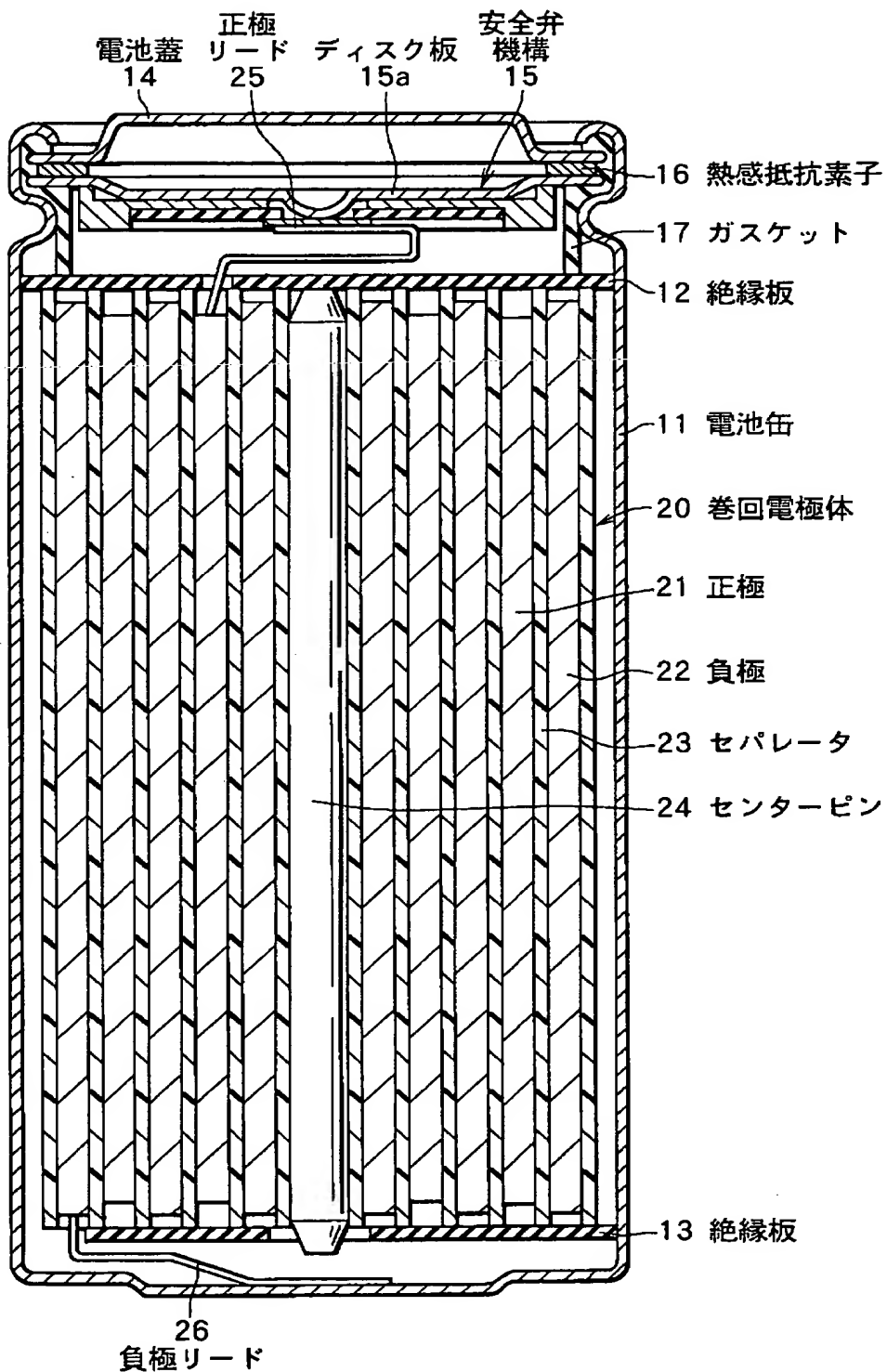
本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

11…電池缶、12, 13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、16…熱感抵抗素子、17…ガスケット、20…巻回電極体、21…正極、22…負極、23…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温保存特性に優れ、充放電サイクル特性にも優れた二次電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極 2 1 と負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して巻回された巻回電極体 2 0 を電池缶 1 1 の内部に備える。正極 2 1 は、 $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Ma}_y \text{O}_4$ (Ma は Mn 以外の金属元素および B からなる群のうちの少なくとも 1 種) と、 $\text{LiNi}_{1-z} \text{Mb}_z \text{O}_2$ (Mb は Ni 以外の金属元素および B からなる群のうちの少なくとも 1 種) とを含んでいる。Mn および Ni の一部を他の元素で置換することにより結晶構造を安定化させることができ、高温保存後の容量維持率および高電位カットオフ条件下における高負荷放電エネルギーを向上させることができる。また、上記酸化物の平均粒径はそれぞれ $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社